

Gıda Mikroenkapsülasyonunda Aljinat Kullanımı

İncilay GÖKBULUT¹, Fatma Sezer ÖZTÜRK²

¹Dr. Öğretim Üyesi, İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Teknolojisi Bölümü, ²Doktora Öğrencisi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, MALATYA

İncilay.gokbulut@monu.edu.tr

Geliş Tarihi/Received:

23.01.2018

Kabul Tarihi/Accepted:

08.06.2018

Yayın Tarihi/Published:

27.06.2018

ÖZET

Mikroenkapsülasyon hassas bileşenlerin koruyucu bir duvar materyali içinde fiziksel olarak sarılmasını ve karşıt reaksiyonlardan, uçucu kaybından ya da besinsel bozulmalardan çekirdek materyallerin ya da buna benzer bileşenlerin korunmasını sağlayan bir teknolojidir. Günümüzde mikroenkapsülasyon, gıda, tekstil, farmakoloji, kozmetik, agrokimyasal ve elektronik gibi endüstrinin çeşitli alanlarında kullanılmaktadır. Mikroenkapsülasyon tekniğinin gıda endüstrisinde en yaygın kullanım amacı çevre koşullarına olan reaktivitesini azaltarak, bozunmadan çekirdek materyalini korumak ve raf ömrünü uzatmaktır. Mikroenkapsülasyon tekniğinde kaplama materyali olarak çoğunlukla, nişasta, kitosan, aljinat gibi karbonhidratlar; metil selüloz, etil selüloz gibi selülozlar; akasya zamkı, karragenan gibi reçineler; vaks, parafin gibi yağlar; gluten, kazein gibi proteinler kullanılmaktadır. Aljinate, kahverengi deniz yosunundan elde edilen (1-4) bağlı β -D-mannuronik asitin (M) ve α -L-gluronik asitten (G) oluşan bir anyonik polisakarittir. Mikroenkapsülasyonda yaygın kullanılan aljinatın biyolojik olarak geri dönüşümlü, biyo-uyumlu ve ucuz olması, bağırsaklarda tamamen çözünebilir olması gibi özellikleri, kabuk materyali olarak kullanım kolaylığı yaratmaktadır. Bu derlemede, mikroenkapsülasyon teknolojisi, kaplama materyali olarak aljinat kullanımı ve aljinatın mikroenkapsülasyon tekniği kullanılarak gıda endüstrisindeki uygulamaları hakkında bilgi verilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Mikroenkapsülasyon teknikleri, kaplama materyali, aljinat, gıda

Use of Alginate in Food Microencapsulation

ABSTRACT

Microencapsulation is a technology that allows sensitive components to be physically wrapped in a protective wall material and to protect core materials or such components from counter reactions, from volatile loss or from nutritional deterioration. Nowadays microencapsulation is used in various fields of industry such as food, textile, pharmacology, cosmetics, agrochemical and electronics. The most common use of the microencapsulation technique in the food industry is to reduce the reactivity to the intended environmental conditions, protect the core material without degradation, and prolong the shelf life. Carbohydrates, such as starch, chitosan, alginate, are often used as coating material in the microencapsulation technique; Cellulose such as methyl cellulose, ethyl cellulose; Gum arabic, carrageenan gums; Oils such as wax, paraffin; Gluten, casein. Alginates are anionic polysaccharides composed of (1-4) β -D-mannuronic acid (M) and α -L-guluronic acid (G) derived from brown seaweed. Alginate is biologically recyclable, biocompatible and cheap, it is completely soluble in the intestines, making it easy to use as shell material. This review provides information about microencapsulation technology, the use of alginate as coating material, and applications in the food industry using alginate microencapsulation technique.

Keywords: Microencapsulation techniques, coating material, alginate, food

1. GİRİŞ

Günümüzde mikroenkapsülasyon, gıda, tekstil, farmakoloji, kozmetik, agrokimyasal ve elektronik gibi endüstrilerin çeşitli alanlarında kullanılmakta olan yeni bir tekniktir. Parçacık formundaki homojen ya da heterojen bir matris içine hassas olan aktif bileşiklerin yani çekirdeğin hapsedildiği bir işlem olan (Chan, 2011: 84; Onwulata, 2013: 37; Beirão-da-Costa vd., 2013: 33) enkapsülasyonun temel amacı, dış çevre tarafından desteklenen bozulmalara karşı koruma ve belirli maddelerin kontrollü salınımını sağlamaktır (Souza vd., 2014: 24). Gıda endüstrisinde kullanım amacı ise çevre koşullarına olan çekirdek materyalin reaktivitesini azaltarak, çeşitli bozulmalardan korumak ve raf ömrünü uzatmaktır. Mikroenkapsülasyon tekniğinde kaplama materyali olarak çoğunlukla, nişasta, kitosan, aljinat gibi karbonhidratlar; metil ve etil selüloz gibi selülozlar; akasya zamkı gibi reçinler; vaks, parafin gibi yağlar; gluten, kazein gibi proteinler kullanılmaktadır. Aljinatlar kahverengi deniz yosunundan elde edilen (1-4) bağlı β -D-mannuronik asitin (M) ve α -L-gluronik asitten (G) oluşan bir anyonik polisakarittir. Mikroenkapsülasyonda yaygın kullanılan aljinatın biyolojik olarak geri dönüşümlü, biyoyumlu ve ucuz olması, bağırsaklarda tamamen çözünebilir olması kabuk materyali olarak kullanım kolaylığı yaratmaktadır. Bu derlemede mikroenkapsülasyon ve yöntemleri, ayrıca kaplama materyali olarak aljinatın kullanım alanları hakkında bilgi verilecektir.

2. MİKROENKAPSÜLASYON

Mikroenkapsülasyon, hassas bileşenlerin koruyucu bir duvar materyali içinde fiziksel olarak sarılıp, tutunmasını ve karşıt reaksiyonlardan, uçucu kaybindan ya da besinsel bozulmalarından korunmasını sağlayan bir teknolojidir (Laohasongkram vd., 2011: 1). Mikroenkapsül içerisinde yer alan madde veya karışım çekirdek, iç faz veya dolgu olarak ifade edilirken, dış kısımda yer alan duvar ise kabuk, kaplama, duvar materyali veya membran olarak isimlendirilmektedir (Gharsallaoui vd., 2007: 40). Enkapsülasyonun başarısı; seçilen çekirdek bileşen, biyomolekül ya da hücrenin stabilitesi hakkındaki geniş bilgi gereksinimine, kapsüllenecek çekirdek materyalin özelliklerine, kaplama materyalinin özelliklerine ve mikroenkapsülasyon yönteminin uygunluğuna dayanmaktadır (Nazzaro vd., 2012: 44). Mikroenkapsüllerin görünüşleri çekirdek materyalinin fiziko-kimyasal özelliklerine, duvar materyalinin kompozisyonuna ve mikroenkapsülasyon tekniğine göre değişim göstermektedir (Koç vd., 2010: 16). Genellikle kapsüller boyutlarına göre makrokapsüller (>5000 μ m), mikroenkapsüller (0,2 ila 5000 μ m) ve nanokapsüller (<0,2 μ m) olarak, şekil ve yapı bakımından ise mikroenkapsüller ve mikroküreler olmak üzere sınıflandırılmaktadır. Mikroenkapsüller, kapsül membranını oluşturan bir polimer tabakası ile aktif bileşeni içeren bir iç çekirdekten oluşan partiküllerdir. Tek çekirdekli ve çok çekirdekli mikroenkapsüller çekirdeğin bölünür olup olmaması ile ayırt edilebilen yapılar, mikroküreler ise çekirdeğin bir polimer ağında muntazam bir şekilde çözüldüğü ya da dağıldığı matris sistemlerdir. Mikroküreler, çekirdeğin moleküler durumuna ya da partiküllerin oluşumuna bağlı olarak sırasıyla homojen ya da heterojen olabilmektedir (Silva vd., 2014: 44). Mikrokürelerin boyutu, yapısı ve şekli üretim sürecine ve ilgili materyallere bağlıdır.

Günümüzde mikroenkapsülasyon, gıda (Chew ve Nyam, 2016: 175), tekstil (Geethadevi ve Maheshwari, 2015: 19), farmakoloji (Scalia vd., 2011:54), kozmetik (Carvalho vd., 2015), tarım (Alonso vd., 2014:89), elektronik (Hyon vd., 2016: 223) gibi endüstrinin çeşitli alanlarında kullanılmaktadır.

2.1.Gıda endüstrisinde mikroenkapsülasyon

Mikroenkapsülasyon tekniği, gıda sektöründe genellikle, sıvı damlacıkların, katı partiküllerin veya gaz bileşenlerin gıda saflığında kaplama materyalleri ile ince bir film içinde hapsedilmesinde kullanılan bir tekniktir (Calvo vd., 2011: 113). Gıda sistemlerinde mikroenkapsülasyonun kullanım amacı çevre koşullarına olan reaktivitesini azaltarak, çeşitli bozulmalardan çekirdek materyalinin korunmasıdır. Fiziksel bariyer olarak kullanılan duvar materyali, çekirdek ve dış ortam arasındaki kütle transferinin kontrolünü

sağlamaktadır (Heidebach vd., 2012: 52). Gıda ürünleri içerisinde çoğunlukla katı ve sıvı yağlar, aroma bileşenleri, polifenoller, oleoresinler (çam reçineleri), vitaminler, mineraller, enzimler ve bakteriler (probiyotikler, laktik asit bakterileri v.s) mikroenkapsüle edilmektedir (Nazzaro vd., 2012:23). Gıda endüstrisinde mikroenkapsülasyon tekniği; çekirdek materyalin nem, sıcaklık, hava ve ışık gibi dış etkenlere karşı korunması, buharlaşma kayıplarının engellenmesi, fiziksel özelliklerinin daha iyi muhafazası, işleme ve nakliyede kolaylık, doğru yerde ve doğru zamanda yani kontrollü salınım, arzu edilmeyen tat ve kokuların maskelenmesi başka bileşenlerle reaksiyona girmesinin önlenmesi, küçük miktarlarda ve homojen olarak seyreltilmesi nedeniyle kullanılmaktadır (Estevinho vd., 2013: 31; Fernandes vd., 2013: 31; Rocha vd., 2012: 90).

2.1. Mikroenkapsülasyon yöntemleri

Mikrokapsül üretiminde birçok teknik kullanılmaktadır. Mikroenkapsülasyon tekniğinin belirlenmesinde çekirdek materyali, partikül boyutu, kabuk materyalinin geçirgenliği, vb. gibi özellikler önem taşımaktadır. En uygun mikroenkapsülasyon yöntem seçimi, çekirdek ve duvar materyallerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri, partikül boyutu, salınım mekanizması, çekirdek tipi, mikrokapsül uygulaması, üretim boyutu ve maliyete bağlıdır (Silva vd., 2014: 44).

Sprey kurutma yöntemi

Sprey kurutma ile mikroenkapsülasyon, sıcak ya da soğuk ortamda aktif lezzet bileşenleri ve çeşitli aromaların kapsüllenebildiği nispeten ucuz ve uygulanabilirliği kolay bir kurutma yöntemidir (Onwulata, 2013: 37). Dispersiyon ya da emülsiyon hazırlığı, dispersiyon homojenizasyonu, besleme emülsiyonunun atomizasyonu ve atomize edilmiş partiküllerin dehidrasyonu olmak üzere başlıca 4 aşamada gerçekleştirilmektedir. Yağlar ve lezzet maddeleri gibi kuru stabil gıda katkı maddelerinin kapsülasyonunda yaygın bir şekilde kullanılan bu yöntemde kaplama materyali olarak genellikle karbonhidratlar, proteinler ve reçineler kullanılmaktadır (Chan, 2011: 84).

Sprey dondurma yöntemi

Sprey dondurma, vitaminler, mineraller ve aromalar dahil olmak üzere hassas katı gıda katkı maddelerinin ısı işlem esnasında buharlaşmasını geciktirmek için uygulanan bir yöntemdir (Onwulata, 2013: 37). Sprey dondurma ile mikrokapsülasyon tekniği, düşük sıcaklıklardan faydalanma ve yüksek ürün potansiyeli gibi sebeplerle en ucuz enkapsülasyon tekniği olarak kabul edilmektedir (Silva vd., 2014:44). Dondurarak kurutma yöntemi, aroma kaybının çok düşük olması, elde edilen ürünün rekonstitüsyon özelliklerinin iyi olması, çözünen maddelerin gıda içerisindeki dağılımı, kayıpların minimum seviyede olması (Burgain vd., 2011: 104), evaporasyonu gerektirmemesi, yüksek verimi ve düşük maliyeti (Rodea-González vd., 2012: 111) nedenleriyle de tercih edilmektedir. Sprey dondurma yönteminde, kapsül kaplama materyali olarak, mumlar, yağ asitleri, suda çözünür ve çözünmez polimerler, ayrıca monomerler kullanılmaktadır.

Akışkan yatak kaplama yöntemi

Sıvı materyalin, yüksek basınçlı aerosol içinde yer alan çekirdek materyal üzerine püskürtülmesi prensibine dayanan akışkan yatak kurutma yöntemi, sprej kurutma yöntemi ile benzerlik gösterse de aralarındaki fark, çekirdek materyalinin daha önceden toz haline getirilmiş olmasıdır (Onwulata, 2013: 37). Bu teknik hidrojene edilmiş bitkisel yağlar, stearinler, yağ asitleri, emülgatörler ve mumlar ya da nişastalar, sakızlar, maltodekstrinler gibi materyallerin mikroenkapsülasyonunda kullanılmaktadır (Desai ve Park, 2005: 23). Gıda endüstrisinde beslenmeye destekleyici olarak kullanılan C vitamini, B vitaminleri, demir sülfat, demir fumarat, sodyum askorbat, potasyum klorid ve çeşitli vitamin/mineral karışımları gibi besinsel maddelerin kapsüllemesinde, et endüstrisinde, renk ve aromanın geliştirilmesi amacıyla çeşitli gıda asitlerinin kapsülasyonunda kullanılmaktadır (Koç vd., 2010: 16).

Ekstrüzyon yöntemi

Genellikle uçucu ve stabilitesi düşük olan aroma maddelerinin, bariyer özelliği yüksek, camsı karbonhidrat matrisleri içerisinde hapsedildiği bu yöntemde kaplama materyali olarak sakaroz, maltodekstrin, glukoz şurubu, gliserin ve glikoz kullanılmaktadır (Özcan ve Altun, 2013: 27). Oksijene karşı güçlü bariyer sağladığı için aroma bileşiklerinin raf ömrünü uzatan bu teknolojinin en büyük dezavantajı, ağız hissinin önemli bir faktör olduğu uygulamalarda oluşan partiküllerin oldukça büyük (tipik olarak 500-1000 mm) olmasıdır (Gouin, 2004: 15).

Liyofilizasyon yöntemi

Liyofilizasyon, bir vakum süblimasyon işlemi altında donmuş materyalin dehidratasyonunu içeren bir tekniktir. Bu metot yüksek sıcaklıklara bağlı olan değişimleri minimize ettiği için mükemmel kalitede ürünler sunmaktadır. Genellikle aromaların mikrokapsülasyonunda kullanılmaktadır. Fakat yüksek maliyete yol açması ve uzun işlem süresi bu tekniğin ticari olarak uygulanabilirliğini azaltmaktadır (Silva vd., 2014: 44). Dondurarak kurutma (liyofilizasyon) yöntemi, dondurma aşaması, temel kurutma aşaması ve ikinci kurutma aşamasından oluşmaktadır. Dondurma aşamasında; şoklama veya derin dondurucuda gıdadaki suyun buz kristalleri haline dönüştürülmesi, temel kurutma aşamasında; buz kristallerinin süblimasyonla üründen uzaklaştırılması, ikinci kurutma aşamasında ise gıdada bulunan bağlı suyun uzaklaştırılması sağlanmaktadır (Özcan ve Altun, 2013: 27).

Koaservasyon yöntemi

Koaservasyon yöntemiyle mikrokapsülasyon, başlangıç solüsyonundan bir veya daha fazla hidrokolloidin faz ayırmasına uğraması ve ardından aynı reaksiyon ortamı içerisinde süspansiyon ya da emülsiyon haline getirilmiş etkin bileşen çevresinde yeni oluşturulmuş olan koaservat fazın çöktürülmesi prensibine dayanmaktadır. Bu mikroenkapsülasyon tekniği aroma yağlarının, vitaminlerin, kazein hidrolizatlarının ve ilaçların enkapsülasyonunda kullanılmaktadır (Dong vd., 2011: 104). Daha çok hidrofobik bileşenlerin kapsülendiği bu yöntemin dezavantajı, hidrofilik bileşenlerin kapsüllemesinin zor olmasıdır (Santos vd., 2015: 171).

Santrifügal süspansiyon ayırma yöntemi

Yeni bir teknik olan santrifügal süspansiyon yönteminde; çekirdek ve duvar materyalleri karıştırılarak döner bir diske eklenmekte ve ardından çekirdek materyali diskten uzaklaştırılmaktadır. Diskten çıkarılan kapsüller kurutulur ya da dondurulur. Çok kısa bir sürede gerçekleştirilen bu yöntemle aspartam, vitaminler ya da metionin gibi nem absorplama özelliğine sahip hassas gıdalar kapsüllemektedir (Desai ve Park, 2005: 23).

Kokristalizasyon yöntemi

Kokristalizasyon yöntemi, çeşitli aktif bileşenlerin muhafazası ve işlenmesinde kullanılan nispeten yeni ve basit bir mikroenkapsülasyon tekniğidir (Sardar ve Singhal, 2013: 117). Doymun hale getirilen sakkaroz şurubu içerisine ilave edilen çekirdek materyalin, karıştırılması ile sakkaroz ve çekirdek materyallerinin iç içe geçerek kapsüllemesi işlemidir (Koç vd., 2010: 16).

Lipozom yöntemi

Lipozom yöntemi ile mikroenkapsülasyon, bir veya daha fazla çekirdek materyaline sahip, fosfolipit tabakalarından düzenlenen, küresel kesecikleri kapsamaktadır. Lipozomlar toksik ve immünojenik olmayan, biyoparçalanabilir ve biyoyumlu yapılardır (Anwekar vd., 2011: 2). Aynı anda lipit ve su fazına sahip olmaları nedeniyle hem suda hem de yağda çözünür özellik sergileyen lipozomlar, amfilik materyallerin kapsüllemesi ve salınımlarında kullanılmaktadır. Tat bileşenlerinin stabilizasyonu ve depolama stabiliteilerinin artırılmasında etkili olan lipozomlar, sağlık açısından olumlu etkileri olan bileşenlerin biyolojik yararlılıklarının ve besinsel özelliklerinin artırılması amacıyla kullanılmaktadır.

İnklüzyon kompleksleşme yöntemi

İnklüzyon kompleksleşme β -siklodekstrinler gibi siklik polimerlerin kullanıldığı bir enkapsülasyon yöntemidir. Siklodekstrin molekülleri halka şeklinde ve yaklaşık 0.65 nm çapında iç boşluğa sahip olup, lezzet maddeleri, renk maddeleri ve vitaminler gibi farklı molekülleri içerisine alabilmektedir (Desai ve Park, 2005: 23). İnklüzyon kompleksleri oksijen, ışık ve radyasyona karşı stabildir (Onwulata, 2013: 37). İnklüzyon kompleksleşme yöntemi ile, çözünmez formdaki merkez materyallerin çözünürlüğünün geliştirilmesi, ısı, ışık ve oksidasyona karşı dayanıksız olan moleküllerin stabilizasyonu, uyumsuz bileşiklerin fiziksel izolasyonu, kromatografik ayrılmalar, arzu edilmeyen koku ve aromaların maskelenmesi, ilaçların ve aromaların kontrollü salınımı gerçekleştirilmektedir (Abarca vd., 2016: 196).

Emülsifikasyon yöntemi

Emülsifikasyon yöntemi ile mikroenkapsülasyonda, çekirdek materyali duvar materyalinin bulunduğu organik solvent içine disperse edilip, ardından emülsiyon stabilizörü içeren su ya da yağ çözeltisine emülsifiye edilmektedir (Silva vd., 2014: 44). Emülsifikasyon yönteminde, kaplama materyali olarak aljinat, pektin ve karragenan gibi hidrokoloidler kullanılmaktadır (Rodea-González vd., 2012: 111). Bu yöntemle genellikle mikroorganizmalar, enzimler, mineraller ve vitaminler mikroenkapsüle edilmektedir.

1.2.Kaplama materyalleri

Mikroenkapsülasyon yönteminin belirlenmesinde, çekirdek ve kaplama materyallerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri, istenilen partikül büyüklüğü, kabuk materyalinin geçirgenliği ve kaplanacak gıda bileşeninin proses özellikleri önem taşımaktadır.

Mikroenkapsülasyon tekniğinde kullanılacak kaplama materyali;

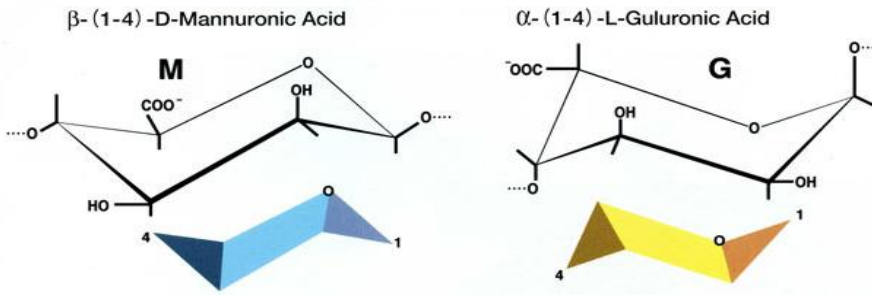
- Yüksek konsantrasyon ortamında iyi reolojik özelliklere sahip olmalı ve kolay işlenebilmelidir.
- Emülsiyon ve dispersiyon özelliği iyi, emülsiyon stabilitesi yüksek olmalıdır.
- Uygulama ve depolama sırasında çekirdek materyali ile uyumlu olmalıdır.
- Uzun süreli bir stabilizasyon sağlamalıdır.
- Düşük maliyetli olmalıdır.

Sentetik ve doğal polimerlerden seçilebilen kaplama materyalinin özellikleri tek başına yetersiz kaldığında, başka materyallerle kombinasyonu söz konusu olabilmektedir (Estevinho vd., 2013: 31). Hidrolize edilmiş nişastalar (glikoz, laktoz, mısır şurubu solidleri ve maltodekstrin), kapsül stabilitelerinin geliştirilmesi için ortama ikincil kaplama materyali olarak ilave edilmektedirler (Calvo vd., 2011:113).

2. ALJİNAT

Aljinatlar, uzun yıllardır gıda endüstrisinde yoğunlaştırıcı (kalınlaştırıcı), jelleştirici ajan ve koloidal stabilizör, aynı zamanda çeşitli protein ve hücre dağılımı ve/veya tutulmasında kullanılmakta olan bileşenlerdir. Aljinat hemen hemen tüm enkapsülasyon metotlarına uygun olması, farklı kabuk materyalleri ile uyumlu kombinasyonlar sergilemesi, toksik olmaması, oluşturduğu enkapsüllerin mekanik olarak dayanıklı olması, porozitesinin yüksek olması, tuz ve şelatlayıcı ajanlara karşı toleransının yüksek olması nedeni ile geniş bir kullanım avantajı sunmaktadır.

Aljinatlar, kahverengi deniz yosunu türlerinin (Phaeophyceae) hücre duvarlarından izole edilen, belli toprak bakterileri (*Azotobacter vinelandii* ve *Pseudomonas aeruginosa*) tarafından bir ekstraselüler matriks olarak üretilen, poliüronik bir sakkarittir (Khong vd., 2013: 14). Aljinat β -D-mannuronik asit (M) ve α -L-gluronik asit (G) gibi fonksiyonel bileşenlerine ayrılabilen, düşük maliyetli, biyoyumlu ve biyoparçalanabilir bir polimerdir. İlk olarak 12 Ocak 1881 tarihli patent ile Stanford tarafından tanımlanan aljinat, 1926 yılında, aljinik asitin bir bileşeni olarak keşfedilmiş, daha sonra ise α -L-gluronik ve β -D-mannuronik kalıntılarında oluşan ikili kopolimer olarak kabul edilmiştir (Draget vd., 2005: 1). Yapısında bulunan G ve M birimleri heterojen ya da homojen sekanslar olarak rastgele organize olabilmekte, sekanslarının dağılımı ve kimyasal yapısı elde edildiği kaynağa bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Aljinat molekülü, bileşimindeki üronik asit kalıntıları arasındaki bağların doğası sebebiyle, selüloz gibi β -1,4 olarak belirtilmiştir (Moe vd., 1995). Dallanmamış ikili kopolimer ailesinden olan aljinatların oldukça değişen bileşimi ve sekansı, (1,4) bağlı β -D-mannuronik asit (M) ve onun C5 epimeri olan α -L-gluronik asitten (G) oluşmakta olup, polimer zincirinde M blokları, G blokları ve MG bloklarının uzun dizilerinin birbiriyle bağlanması mümkün olabilmektedir (Moe vd., 1995). Şekil 4 'te β -D-mannuronik asit (M) ve α -L-gluronik asit (G) kimyasal yapıları gösterilmektedir.



Şekil 1. β -D-mannuronik asit (M) ve α -L-gluronik asit (Moe vd., 1995)

Uygun koşullar altında sodyum aljinat Ca^{+2} , Ba^{+2} , Sr^{+2} gibi çift değerlikli katyonlar ile hidrojel oluşturma yeteneğine sahiptir. Sodyum aljinatın yapı birimi olan gluronik asit blokları katyonlar ile bir bağ kurmakta ve bunun sonucunda iyonik etkileşimler ile birbirini tutan aljinat filamentleri ağı oluşmaktadır. Aljinatın kabuk materyali olarak kullanıldığı proseslerde taşıdığı pek çok üstünlüklere rağmen, asidik çevrede stabilite sorunu yaşaması kullanımını zora sokmaktadır. Bu olumsuzluk, farklı kabuk materyalleri ile kombine edilmiş aljinat olarak kullanımı ile aşılmaktadır. Yapılan çalışmalarda aljinatla birlikte kullanılan kabuk materyallerinin başında nişasta yer almaktadır (Burgain vd., 2011: 104). Nişasta ve aljinatin birlikte kullanıldığı enkapsülasyon prosesinde elde edilen enkapsüllerin hem mekanik hem de kimyasal stabilitelerinin artış gösterdiği belirlenmiştir (Mirzaei vd., 2012: 132).

2.1. Aljinatın özellikleri

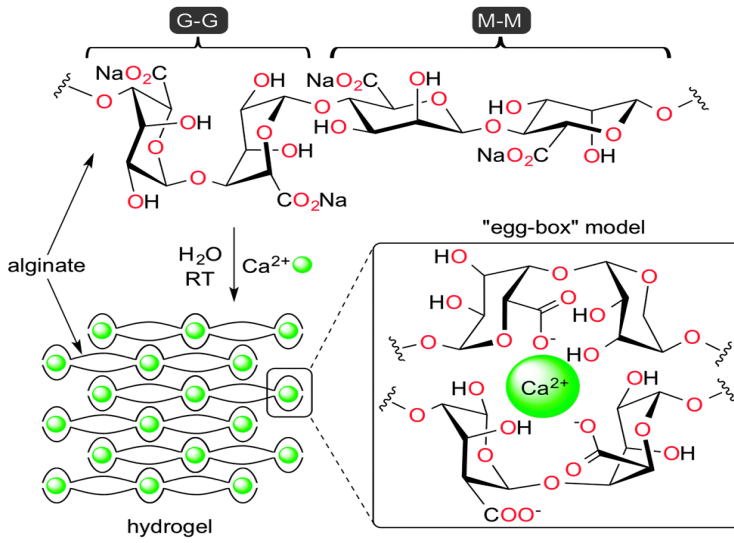
2.1.1. Çözünürlük

Aljinatların su içindeki çözünürlükleri solventin pH'si, ortamın iyonik gücü ve solvent içindeki jelleştirici iyonların varlığına bağlıdır. Aljinik asit ve kalsiyum aljinat suda çözünmezken, amonyum aljinat, potasyum aljinat ve sodyum aljinat suda çözünmektedir. Çözünür hale geçmeleri için protonlanmış karboksilik asit grupları ve pH'nin belirli kritik değerlerin üzerinde tutulması gereklidir. Ortamın değişen iyonik gücü, polimer konformasyonunu, zincir uzamasını, viskoziteyi ve bu nedenle de çözeltinin çözünürlüğünü etkilemektedir. Ca^{+2} , Sr^{+2} ve Ba^{+2} gibi iki değerlikli katyonların varlığında jelleşebilen aljinatların çözünebilmesi için çapraz bağlama iyonlarının sulu serbest solvent olması gerekmektedir (Pawar ve Edgar, 2012: 33).

2.1.2. Seçici iyon bağlama

Aljinatın en önemli özelliği jel oluşumu için esas olan çok değerlikli katyonları seçici olarak bağlamasıdır (Calvo vd., 2011: 113).

Aljinatlar kalsiyum ve baryum iyonları gibi iki değerlikli katyonların varlığında iyonotropik çapraz bağlama yoluyla hidrojel oluşturma yeteneğine sahiptir. Yaygın bir şekilde kalsiyum aljinat jeli oluşturmak için CaCl_2 kullanılmakta ancak Ca^{2+} hızlı bir şekilde aljinat ile reaksiyona girerse de ve homojen bir hidrojel oluşturması güçtür (Han vd., 2013: 9). Kalsiyum iyonu ve/veya diğer iki veya çok değerlikli katyon içeren sulu çözeltilere aljinat solüsyonunun damlalar halinde ilave edilmesi küresel (boncuk şeklinde) bir jel yapı oluşumuna neden olmaktadır (Woranucha ve Yoksana, 2013: 96). Jelleşme kapasitesini düzenleyen bu mekanizma zincir boyunca mevcut G bloklarının miktarı ile doğrudan ilişkilidir. Çünkü yalnızca gluronik asit bu hidrojinin oluşumunda aktif rol oynamaktadır. Bir başka deyişle bir aljinat solüsyonu Ca^{+2} ve Be^{+2} gibi iki değerlikli katyonların varlığında hidrojel yapıya dönüşebilmektedir (Simpson vd., 2003: 24). Bu hidrojel yapı, gluronik asit kalıntıları ve iki değerlikli katyonların moleküller arası çapraz bağlanması sonucu, kalsiyum iyonlarının etkisi altında iyonik etkileşimler yardımıyla birbirine tutunan üç boyutlu aljinat filamentleri oluşturarak “-yumurta-kafes” adı verilen jel yapıya dönüşmektedir (Fujiwara vd., 2013: 49). Şekil '6 da “yumurta-kafes modeli” modelinin oluşumu gösterilmiştir. Bu reaksiyon çok hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir ve bu jelin stabilitesi solüsyona eklenen iyonların miktarına ve stabil birleşmelerin oluşumundaki G bloklarının uzunluğuna bağlıdır (Vicini vd., 2015: 134).



Şekil 2. Yumurta-kafes modelinin oluşumu (Vicini vd., 2015: 134).

İyonik çapraz bağlama ile aljinat jellerinin hazırlanmasında difüzyon metodu ve iç jelyasyon metodu kullanılmaktadır. Bu yöntemlerde çapraz bağlama iyonlarının ortama ilave edilme yolları farklıdır. Difüzyon yöntemi, aljinat çözeltisi içine dış ortamdan iki değerlikli iyonların girişi ile karakterize edilmektedir. Bu jelleşme çok kısa sürede gerçekleşmekte, aljinat jeli içindeki çapraz bağların homojen olmayan bir dağılımı ile sonuçlanmaktadır. İç jelyasyon yöntemi aljinat solüsyonu ile çapraz bağlama iyonunun bir inaktif formunun karıştırılmasına dayanmaktadır. Genellikle jelyasyon işleminde kullanılan iyon kalsiyumdur. Yavaş bir şekilde gerçekleşen bu metotta jellerin oluşumu kontrol altında tutularak, aljinat jelinin homojen bir şekilde dağılımı sağlanmaktadır (Vicini vd., 2015: 134).

2.2. Gıda uygulamalarında aljinat kullanımı

Aljinatın gıdalardaki endüstriyel uygulamaları; su tutma yeteneği, jelleştirme, viskozlaştırma, kararlı hale getirme, tekstür geliştirme ve emülsifiye etme gibi özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Gıdalarda kullanılan aljinat türü, propilen glikol aljinat (PGA) olup, ilk kez Steiner (1947) tarafından hazırlanmış, Steiner ve McNeely (1950) tarafından geliştirilmiştir. PGA (propilen glikol aljinat), düşük pH değerlerinde yüksek derece çözünbilme özelliği yüzünden asit emülsiyonlarını (Fransız sosları gibi), asitli meyve içeceklerini, meyve sularını ve bira köpüğünü stabilize etmek amacıyla kullanılmaktadır (Draget vd., 2005). Aljinat, gastrointestinal sistemin üst kısımlarındaki müköz membranlar üzerinde koruyucu etkiye sahip, toksik olmayan bir bileşendir. Kuru haldeki aljinatların bünyesine su alarak tekrar şişebilme yeteneği, kontrollü salımına olanak sağlar. Uzun yıllardır içecek ve gıda endüstrisinde yoğunlaştırıcı

(kalınlaştırıcı), jelleştirici ajan ve koloidal stabilizör olarak kullanılmakta olan aljinatlar, aynı zamanda çeşitli protein ve hücre dağılımında;

- Matrix içerisinde nispeten sulu bir ortam oluşturması,
- Organik solvent kullanılmadan, oda sıcaklığı koşullarında enkapsülasyona imkân tanınması,
- Yüksek difüzyon oranına sahip makromoleküllerin yüksek jel gözenek yapısına izin vermesi,
- Benzer kaplama işlemleri aracılığıyla bahsi geçen gözenekli yapıyı kontrolü altında tutabilmesi,
- Normal fizyolojik koşullarda sistemi çözmesi ve bozunmasını sağlaması gibi sebeplerle matriks olarak kullanılmaktadır.

Nitekim bu konuda yapılan çalışmalar, aljinat ile gerçekleştirilen enkapsülasyonlarda merkez ve kabuk materyali uyumunun daha yüksek olduğunu ve enkapsüle edilen bakterilerin daha uzun süre yaşadığını göstermektedir (Khalil ve Mansour, 1998: 63; Shah, 2000: 83). Aljinatın biyolojik olarak geri dönüşümlü, biyoyumlu ve ucuz olması, bağırsaklarda tamamen çözünebilir olması kabuk materyali olarak kullanım kolaylığı yaratmaktadır. Fakat yapılan çalışmalarda aljinatın bu üstünlüklerinin yanı sıra enkapsülasyon prosesinde daha başarılı sonuçlar elde etmek istendiğinde aljinat kapsüllerinin tek başına yetersiz kaldığını göstermektedir. Bu sonucun nedenleri incelendiğinde aljinat mikrokapsüllerinin asidik çevre koşullarına dayanıksız olduğu ve asidik ortamlarda kapsüllerde çatlama gerçekleştiği, mekanik özellik kayıpları yaşandığı ve kapsül bütünlüğünün ortamda şelatlayıcı ajanların varlığında tehlikeye girdiği tespit edilmiştir. Tüm bu olumsuzluklar aljinat mikrokapsüllerinin polimer katkıları ilavesiyle gerçekleştirilen yapısal modifikasyonu ile giderilmektedir (Mortazavian ve Sohrabvandi, 2007). Tablo 2’de gıda ürünlerinde aljinatın yaygın kullanımları gösterilmektedir.

Tablo 2. Gıda ürünlerinde aljinatın yaygın kullanımları (Brownlee vd., 2005: 45).

Aljinat uygulamaları	Gıda uygulamalarında toplam aljinat yüzdesi	Uygulamalar hakkında bilgiler
Bira köpüğü stabilizasyonu	%21,2	Düşük pH’larda yüksek çözünürlüğü sayesinde bira köpüğünü stabilize etmektedir.
Yeniden yapılandırılmış gıdalar	%19,6	Gıda materyalinin düzeltilmesinde kullanılır (soğan halkaları).
PGA’ nın kullanıldığı gıdalar	%18,9	PGA aside duyarlıdır ve viskozite kaybını engeller (alkolsüz içecekler, soslar, lezzetlendiriciler, sütü içecekler, meyve püreleri, dondurma, erişte/makarnalar)
Unlu mamüller	%14,9	Ekmek ve kek karışımlarında raf ömrünü uzatır ve nem tutulmasını geliştirir.

Meyve konserveleri	%6,5	Reçellerde, marmelatlar ve meyve soslarında jelleştirici, stabilize edici ve kıvam verici olarak kullanılmaktadır.
Dondurma	%3,8	Kristalizasyon ve çekilme/büzülme olmaksızın dondurmanın doğru viskozitede olmasını sağlamaktadır.
Diğerleri	%15,1	Tatlılar (dondurulmuş kremler, puding), emülsiyonlar ve soslar (mayonez, ketçap, salata sosları), ekstrüde gıdalar (erişteler, makarnalar)

Aljinat, farklı kabuk materyallerine uyum sağlayabilmesi, mekanik dayanıklılığı, yüksek porozite özelliği, tuz ve şelatlayıcı ajanlara karşı yüksek tolerans göstermesi gibi nedenlerle gıdaların kapsüllenmesinde kaplama materyali olarak kullanılmaktadır. Aljinatın kaplama materyali olarak kullanıldığı pek çok çalışma mevcuttur.

Kailasapathy (2006), probiyotik bakterilerini aljinat ile kapsülleyerek yoğurt üretiminde kullanmıştır. Depolama süresi boyunca, yoğurdun renk, aroma, asitlik ve tat özelliklerinden herhangi bir değişiklik gözlenmezken, tekstürel özelliklerini değiştirdikleri ayrıca kapsüllenen bakterilerin canlı kalma oranlarında 1-2 log'luk artış sağlandığı bildirilmiştir.

Tan vd., (2009) kaplama materyali olarak aljinat/nişasta karışımını kullanarak balık yağını kapsüllemişlerdir. Depolama esnasında kapsüllenmiş balık yağının bileşiminde serbest haldeki balık yağı bileşimine göre daha az kayıp olduğu ve daha stabil kaldığı rapor edilmiştir.

L. bulgaricus hücrelerinin farklı konsantrasyonlardaki sodyum aljinat kullanılarak emülsiyon yöntemi ile kapsüllendiği bir çalışmada elde edilen kapsüllerin boyutuna bağlı olarak hücrelerin canlı kalma stabilitesi, serbest ve kapsül formların dondurma üretiminde kullanımı ile canlı hücre sayısındaki değişiklik incelenmiştir. Çalışma sonuçlarına göre kapsül formda bulunan hücreler arasında -20°C'de canlı kalma oranının %6 aljinatın kullanıldığı kapsülde en yüksek (yaklaşık %100) seviyede olduğu, serbest formda canlı hücre sayısının ise başlangıç değerinin %4'ü kadar olduğu belirtilmiştir. Kapsül ve serbest formda bulunan hücreler dondurma üretiminde kullanılmış ve -5°C ile -29°C'ye soğutma işlemleri sırasında ve depolama sonunda kapsüllenen hücrelerin %85-90'ının canlı kaldığı, serbest formdaki hücrelerin ise yaklaşık %40 oranında canlılıklarını koruyabildiği belirlenmiştir (Sheu vd., 1993: 76).

Bifidobacterium bifidum ve *Bifidobacterium infantis*'in aljinat ile kapsüleneren mayonez üretiminde kullanıldıkları bir çalışmada, bakterilerin canlı kalma sürelerinin kapsülasyon işlemi ile arttığı, serbest hücrelerin 2 hafta canlılığını koruduğu, buna karşın kapsül formda *B. bifidum*'un 12 hafta, *B. infantis*'in ise 8 hafta canlı kaldığı bildirilmiştir. Mayonezin mikrobiyolojik kalitesinin de mikrokapsülasyon tekniği ile arttığı belirlenmiştir (Khalil ve Mansour, 1998: 63).

Probiyotik bakterilerin aljinat ve nişasta kullanılarak enkapsüle edildiği ve yoğurt üretiminde kullanıldığı bir başka çalışmada ürünün asidifikasyon kinetiği incelenmiştir. Çalışmada kapsülasyon işleminin asit üretim hızını yavaşlattığı, ancak 8 hafta depolanan yoğurtta serbest ve kapsül formda

bulunan bakteriler arasında canlı hücre sayısı bakımından farklılık olduğu, kapsüllenen bakterilerin canlı kalma oranını 0.5 logaritmik birim arttırdığı bildirilmiştir (Sultana vd., 2000: 62).

Aljinatın kabuk materyal olarak kullanıldığı bir başka çalışmada bifidobakteriyumun dokuz farklı türü kapsüllenmiş ve elde edilen kapsül formdaki hücrelerin farklı ortamlarda canlı kalma süreleri incelenmiştir. Çalışmada mide koşullarında ve safra tuzu varlığında kapsül ve serbest formda bulunan hücrelerin sayılarında benzer oranlarda azalma gerçekleştiği, buzdolabı koşullarında tutulan %2 yağ içeren süt içerisinde ise kapsül formdaki mikroorganizma sayısının serbest forma nazaran daha fazla olduğu bildirilmiştir (Adhikari vd., 2000: 83).

Aljinat-nişasta ile kapsüllenmiş biberiye uçucu yağının in vitro antioksidan özelliği ve salım özellikleri incelendiği bir çalışmada aljinat-nişasta-uçucu yağ formülasyonuna uygun kapsül üretiminin bitkinin uçucu yağını daha uzun süre koruyabileceği, salınımının daha geç olması nedeniyle uçucu yağın olumlu etkilerinden daha fazla ve etkin bir şekilde faydalanılabileceği ve kapsüllendiği takdirde antioksidan aktivitesinin daha uzun süre korunabileceği sonucuna ulaşılmıştır (Öztürk, 2016).

2. SONUÇ

Aljinat, tatsız, kokusuz, doğal, yenilebilir, nispeten ucuz, yüksek hidrofiliteye sahip, biyoyumlu, biyoparçalanabilir özellikte iken toksik ve immünojenik olmaması, laboratuvar ortamında çalışma kolaylığı sunması gibi özelliklerinden dolayı mikroenkapsülasyon tekniğinde tercih edilen bir kaplama materyalidir.

3. KAYNAKÇA

- Abarca, R.L., Rodríguez, F.J., Guarda, A., Galotto, M.J., Bruna, J.E. (2016). Characterization of beta-cyclodextrin inclusion complexes containing an essential oil component. *Food Chemistry*, 196, 968–975.
- Adhikari, K., Mustapha, A., Grün, I.U. and Fernando, L. (2000). Viability of microencapsulated *Bifidobacteria* in set yogurt during refrigerated storage. *Journal of Dairy Science*, 83, 9, 1946-1951.
- Alonso, M.L., Laza, J.M., Rosa, M., Alonso, R.M., Jiménez, R.M., Vilas, J.L., Fañanás, R. (2014). Pesticides microencapsulation, A safe and sustainable industrial process. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 89, 1077–1085.
- Anwekar, H., Patel, S., Singhai, A.K. (2011). Liposome- as drug carriers. *Journal of Pharmaceutical Sciences and Life Science*, 2, 7, 945-951.
- Beirão-da-Costa, S.B., Duarte, C., Bourbon, A.I., Pinheiro, A.C., Januário, M.I.N., Vicente, A.A., Beirão-da-Costa, M.L., Delgadillo, I. (2013). Inulin potential for encapsulation and controlled delivery of *Oregano* essential oil. *Food Hydrocolloids*, 33, 199-206.
- Burgain, J., Gaiani, C., Linder, M., Scher, J. (2011). Encapsulation of probiotic living cells: From laboratory scale to industrial applications. *Journal of Food Engineering*, 104, 467–483.
- Calvo, P., Castaño, Á.L., Hernández, M.T., González-Gómez, D. (2011). Effects of microcapsule constitution on the quality of microencapsulated walnut oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 113, 1273–1280.
- Carvalho, I.T., Estevinho, B.N., Santos, L. (2015). Application of microencapsulated essential oils in cosmetic and personal healthcare products a review. *International Journal of Cosmetic Science*, 1–11.
- Chan, E.S. (2011). Preparation of Ca-alginate beads containing high oil content: Influence of process variables on encapsulation efficiency and bead properties. *Carbohydrate Polymers*, 84, 1267–1275.

- Chew, S.C. and Nyam, K.L. (2016). Microencapsulation of kenaf seed oil by co-extrusion technology. *Journal of Food Engineering*, 175, 43-50.
- Desai, K.G.H. and Park, H.J. (2005). Recent Developments in Microencapsulation of Food Ingredients. *Drying Technology*, 23, 1361–1394.
- Dong, Z., Ma, Y., Hayat, K., Jia, C., Xia, S., Zhang, X. (2011). Morphology and release profile of microcapsules encapsulating peppermint oil by complex coacervation. *Journal of Food Engineering*, 104, 455–460.
- Draget, K.I., Smidsrød, O., Skjåk-Bræk, G. (2005). *Alginates from algae. Polysaccharides and Polyamides in the Food Industry. Properties, Production, and Patents*. Edited by A. Steinbüchel and S. K. Rhee. 1-30.
- Estevinho, B.N., Rocha, F., Santos, L., Alves, A. (2013). Microencapsulation with chitosan by spray drying for industry applications- A review. *Trends in Food Science & Technology*, 31, 138-155.
- Fernandes, R.V.B., Borges, S.V., Botrel, D.A., Silva, E.K., Gomes da Costa, J.M., Queiroz, F. (2013). Microencapsulation of Rosemary Essential Oil: Characterization of Particles. *Drying Technology*, 31, 11, 1245-1254.
- Fujiwara, G.M., Campos, R., Costa, C.K., Dias, G.J.F., Miguel, O.G., Miguel, M.D., Marques, F.A., Zanin, S.M.Z. (2013). Production and characterization of alginate-starch-chitosan microparticles containing stigmasterol through the external ionic gelation technique. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 49, 3, 537-547.
- Geethadevi, R. and Maheshwari, V. (2015). Anti bacterial assessment on Bamboo and Tencel fabrics with herbal oil by micro-encapsulation technique. *Research Journal of Chemistry and Environment*, 19, 8, 33-42.
- Gharsallaoui, A., Roudaut, G., Chambin, O., Voilley, A., Saurel, R. (2007). Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview. *Food Research International*, 40, 1107–1121.
- Gouin, S. (2004). Microencapsulation: industrial appraisal of existing Technologies and trends. *Trends in Food Science & Technology*, 15, 330–347.
- Han, Y., Zeng, Q., Li, H., Chang, J. (2013). The calcium silicate/alginate composite: Preparation and evaluation of its behavior as bioactive injectable hydrogels. *Acta Biomaterialia*, 9, 9107–9117.
- Heidebach, T., Först, P., Kulozik, U. (2012). Microencapsulation of Probiotic Cells for Food Applications. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 52, 4, 291-311
- Hyon, J., Seo, C., Yoo, I., Song, S., Kang, Y. (2016). Glassy photonic inks encapsulated in core-shell microcapsules for local electric field sensors. *Sensors and Actuators B*, 223, 878–883.
- Kailasapathy, K. (2006). Survival of free encapsulated probiotic bacteria and their effect on the sensory properties of yoghurt. *LWT- Food Science and Technology*, 39: 1221-1227.
- Khalil, A.H. and Mansour, E.H. (1998). Alginate Encapsulated Bifidobacteria Survival in Mayonnaise. *Journal of Food Science*, 63, 4, 702-705.
- Khong, T.T., Aarstad, O.A., Skjåk-Bræk, G., Draget, K.I., Vårum, K.J. (2013). Gelling Concept Combining Chitosan and Alginate Proof of Principle. *Biomacromolecules*, 14, 2765–2771.
- Koç, M., Sakin, M., Kaymak-Ertekin, F. (2010). Mikroenkapsülasyon ve gıda teknolojisinde kullanımı. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 16, 1, 77-86.
- Laohasongkram, K., Mahamaktudsanee, T., Chaiwanichsiri, S. (2011). Microencapsulation of Macadamia oil by spray drying. *Procedia Food Science*, 1, 1660 – 1665.

- Mirzaei, H., Pourjafar, H. and Homayouni, A. (2012). Effect of calcium alginate and resistant starch microencapsulation on the survival rate of *Lactobacillus acidophilus* LA5 and sensory properties in Iranian white brined cheese. *Food Chemistry*, 132, 4, 1966-1970.
- Moe, S., Draget, K.I., Skjak-Braek, G., Smidsrod, O. (1995). *Alginates*. In: *Food polysaccharides and their applications*. pp 245 Stephen, A.M., Ed., New York, Marcel Decker.
- Mortazavian, A.M. ve Sohrabvandi, S. (2007). *Probiotics and food probiotic products: based on dairy probiotic products* (Ed. A.M. Mortazavian), 131-169, Iran: Eta Publication.
- Nazzaro, F., Orlando, P., Fratianni, F., Coppola, R. (2012). Microencapsulation in food science and biotechnology. *Current Opinion in Biotechnology*, 23, 182–186.
- Onwulata, C.I. (2013). Microencapsulation and functional bioactive foods. *Journal of Food Processing and Preservation*, 37, 510–532.
- Özcan, T ve Altun, B. (2013). Süt Ürünlerinde Probiyotik Bakterilerin Mikroenkapsülasyonu I: Enkapsülasyon Teknikleri. *Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 27, 2, 93-104.
- Öztürk F.S. (2016). *Mikroenkapsüle biberiye esansiyel (uçucu) yağının in vitro antioksidan etkisinin araştırılması*. (Yayınlanmamış yüksek lisans tezi). İnönü Üniversitesi, Malatya.
- Pawar, S.N. ve Edgar, K.J. (2012). Alginate derivatization: A review of chemistry, properties and applications. *Biomaterials*, 33, 3279-3305.
- Rocha, G.A., Fávoro-Trindade, C.S., Grosso, C.R.F. (2012). Microencapsulation of lycopene by spray drying: Characterization, stability and application of microcapsules. *Food and Bioproducts Processing*, 90, 37–42.
- Rodea-González, D.A., Cruz-Olivares, J., Román-Guerrero, A., Rodríguez-Huezo, M.E., Vernon-Carter, E.J., Pérez-Alonso, C. (2012). Spray-dried encapsulation of chia essential oil (*Salvia hispanica* L.) in whey protein concentrate-polysaccharide matrices. *Journal of Food Engineering*, 111, 102–109.
- Santos, M.G., Bozza, F.T., Thomazini, M., Favaro-Trindade, C.S. (2015). Microencapsulation of xylitol by double emulsion followed by complex coacervation. *Food Chemistry*, 171 32–39.
- Sardar, B.R., Singhal, R.S. (2013). Characterization of co-crystallized sucrose entrapped with cardamom oleoresin. *Journal of Food Engineering*, 117, 521–529.
- Scalia, S., Coppi, G., Iannuccelli, V. (2011). Microencapsulation of a cyclodextrin complex of the UV filter, butyl methoxydibenzoylmethane: In vivo skin penetration studies. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 54, 345–350.
- Shah, N.P. (2000). Probiotic bacteria: selective enumeration and survival in dairy foods. *Journal of Dairy Science*, 83, 894-907.
- Sheu, T.Y., Marshall, R.T. and Heymann, H. (1993). Improving survival of culture bacteria in frozen dessert by micro entrapment. *Journal of Dairy Science*, 76, 7, 1902-1907.
- Silva, P.T., Fries, L.L.M., Menezes, C.R., Holkem, A.T., Schwan, C.L., Wigmann, É.F., Bastos, J.O., Cristiane de Bona da Silva, C.B. (2014). Microencapsulation: concepts, mechanisms, methods and some applications in food technology. *Ciência Rural, Santa Maria*, 44, 7, 1304-1311.
- Simpson, N.E., Grant, S.C., Blackband, S.J. (2003). Constantidinis I., NMR properties of alginate microbeads. *Biomaterials*, 24, 4941-4948.
- Souza, J.M., Caldas, A.L., Tohidi, S.D., Molina, J., Souto, A.P., Fangueiro, R., Zille, A. (2014). Properties and controlled release of chitosan microencapsulated limonene oil. *Brazilian Journal of Pharmacognosy*, 24, 691-698.

- Steiner, A.B. and W.H. McNeely, 1950. High-stability glycol alginates and their manufacture. U.S. Patent 2, 494, 911.
- Sultana, K., Godward, G., Reynolds, N., Arumugaswamy, R., Peiris, P. and Kailasapathy, K. (2000). Encapsulation of probiotic bacteria with alginate-starch and evaluation of survival isimulated gastrointestinal conditions and in yoghurt. *International Journal of Food Microbiology*, 62,1, 47-55.
- Tan, L.H., Chan, L.W., Heng, P.W.S. (2009). Alginate/starch composites as wall material to achieve microencapsulation with high oil loading. *Journal of Microencapsulation*, 26, 3, 263-271.
- Vicini, S., Castellano, M., Mauri, M., Marsano, E. (2015). Gelling process for sodium alginate: New technical approach by usingcalcium rich micro-spheres. *Carbohydrate Polymers*, 134, 767–774.
- Woranucha, S., Yoksana, R. (2013). Eugenol-loaded chitosan nanoparticles: II. Application in biobased plastics for active packaging. *Carbohydrate Polymers*, 96, 586-592.